



J1033 U.S. PRO
09/778353
02/07/01

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **21 DEC. 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30
<http://www.inpi.fr>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° ... / ...
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W 26/05/95

Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i>		BIF022369/FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0001483	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Nouveaux composés phénoliques dérivés des dialcoxyéthanals, leur procédé de préparation et leur application.			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
CLARIANT (FRANCE) S.A.			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		WILHELM	
Prénoms		Didier	
Adresse	Rue	9, rue Marcel Sembat	
	Code postal et ville	92130	ISSY-LES-MOULINEAUX, France.
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom		ESMARD	
Prénoms		Florence	
Adresse	Rue	15 rue du 67ème R.I	
	Code postal et ville	60200	COMPIEGNE, FRANCE
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance <i>(facultatif)</i>			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Bruno QUANTIN N°921206 RINUY, SANTARELLI	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

REMISE DES PIÈCES DATE 7 FEV 2000 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0001483		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899	
V s références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>			BIF022369/FR		
6 MANDATAIRE					
Nom					
Prénom					
Cabinet ou Société					
RINUY, SANTARELLI					
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse		Rue	14 AVENUE DE LA GRANDE ARMEE		
		Code postal et ville	750017	PARIS	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 40 55 43 43			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>					
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée			
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformati n)			
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>			
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non			
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):</i>			
Si v us avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)				VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
Bruno QUANTIN N°921206 RINUY, SANTARELLI				M. ROCHET	

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

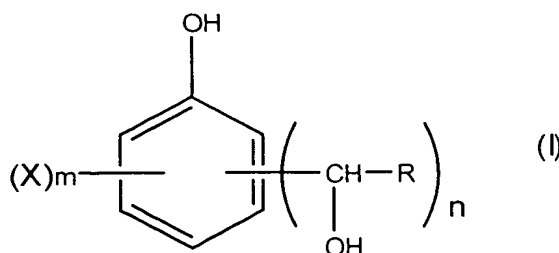
DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 7 FEV 2000 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0001483 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 07 FEV. 2000		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE RINUUY, SANTARELLI 14, avenue de la Grande Armée 75017 PARIS	
V s références pour ce dossier (facultatif) BIF022369/FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____ / ____ / ____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____ / ____ / ____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	
N° _____ Date ____ / ____ / ____			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Nouveaux composés phénoliques dérivés des dialcoxyéthanals, leur procédé de préparation et leur application.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____ / ____ / ____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____ / ____ / ____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____ / ____ / ____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		CLARIANT (FRANCE) S.A.	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance.	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	70, Avenue du Général de Gaulle	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

La présente invention concerne de nouveaux composés phénoliques dérivés des dialcoxyéthanals, leur procédé de préparation et leur application.

L'intérêt des nouveaux composés phénoliques dérivés des dialcoxyéthanals est double. Tout d'abord, on peut obtenir de nouveaux composés phénoliques à fonction aldéhyde protégée, qui peuvent être utilisés comme intermédiaires de synthèse. Ensuite on peut préparer des réticulants de type phénolique mais avec l'avantage qu'ils ne libèrent pas de formaldéhyde au cours de leur synthèse ou de leur utilisation. Pour avoir une idée de l'intérêt de tels réticulants, on pourra se reporter à l'article général sur les résines phénoliques, développé dans l'encyclopédie Kirk-Othmer, vol. 18, 4^{ème} édition, Wiley Interscience, 1996, p 603-644.

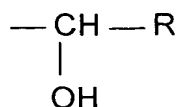
La présente invention a donc pour objet de nouveaux composés phénoliques dérivés de dialcoxyéthanals de formule (I)



dans laquelle

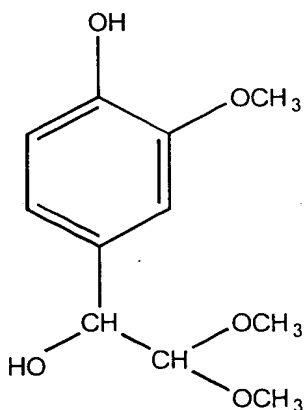
- R est un groupement dialcoxyméthyle de 3 à 17 atomes de carbone, un groupement dioxolan -1,3 yl-2 éventuellement substitué sur les sommets 4 et/ou 5 par un ou plusieurs groupements alkyles comportant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupement dioxan-1,3 yl-2 éventuellement substitué sur les sommets 4 et/ou 5 et/ou 6 par un ou plusieurs groupements alkyles comportant de 1 à 8 atomes de carbone.
- n a la valeur 1, 2 ou 3 et le ou les groupements

2



- 5 se trouvent en position ortho et/ou en position para du groupement OH du cycle
- m représente de 0 à 4-n et X représente un groupement fonctionnel tel que hydroxyle ou halogène tel que chlore, fluor, brome, iode ou un groupement alkyle ou alcoxy comportant de 1 à 8 atomes de carbone ou aryle comportant
- 10 de 5 à 12 atomes de carbone et éventuellement 1 ou 2 hétéroatomes comme azote ou oxygène ou carboxy ou ---CO---Y dans lequel Y représente un radical alkyle ou alcoxy renfermant de 1 à 8 atomes de carbone ou amido ou amino ou thiol, à condition qu'une au moins des positions ortho ou para du cycle phénolique soit substituée par un hydrogène, à l'exception du composé
- 15 1 décrit par J.Gardent et J.Likforman, Recent Results Cancer Res. 1966,22, 23-26.

20



25

1

ainsi que leurs sels avec les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les amines.

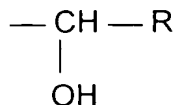
- 30 De façon plus particulière, la présente invention a pour objet de nouveaux composés phénoliques dérivés de dialcoxyéthanals de formule (I) dans laquelle :

- R est un groupement dialcoxyméthyle comprenant de 3 à 10, notamment 3 à

7 atomes de carbone, de préférence un groupement diméthoxyméthyle ou diéthoxyéthyle

- n a la valeur 2 ou de préférence 1, le groupement

5



10

se trouvant en position ortho ou en position para du groupement OH du cycle.

- m représente 0 ou 1
- X représente un groupement hydroxyle ou halogène tel que chlore ou un groupement alkyle tel que méthyle, éthyle ou tertio-butyle, ou alcoxy tel que méthoxy ou éthoxy, ou carboxyle tel que carboxylate de méthyle ou carboxylate d'éthyle.

15

Dans d'autres conditions préférentielles, lorsque plusieurs groupements X sont présents, ils sont identiques. Les groupements alkyles comportant de 1 à 8 atomes de carbone renferment de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, notamment de 1 à 3 atomes de carbone.

20

De façon encore plus particulière, la présente invention a pour objet de nouveaux composés phénoliques dérivés de dialcoxyéthanals de formule générale (I) et plus particulièrement les composés suivants :

25

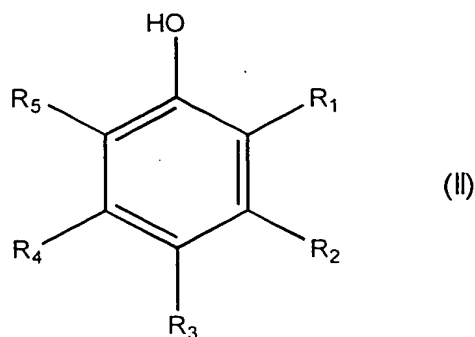
- le 4-(1-hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)-phénol
- le 2-(1-hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)-phénol
- le 4-chloro-2-(1-hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)-phénol
- le 2-(1-hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)4-méthyl-phénol
- le 4-tertiobutyl-2-(1-hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)-phénol
- le 3-(1-hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)4-hydroxy-méthyl-benzoate.

30

La présente invention a aussi pour objet un procédé de préparation de composés phénoliques dérivés de dialcoxyéthanals de formule (I) ainsi que leurs sels avec les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les amines caractérisé par le fait que l'on fait réagir en présence d'une base :

- un phénol de formule (II)

5

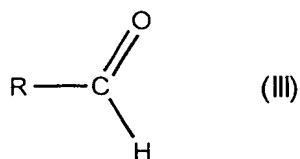


10 dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 peuvent être un radical hydroxyle, un halogène tel que le chlore, le fluor, le brome, l'iode ou un radical alkyle comportant de 1 à 8 atomes de carbone ou un radical aryle ou un radical alcoxy comportant de 1 à 8 atomes de carbone ou un radical ester comportant de 1 à 8 atomes de carbone ou un radical amide ou un radical amine ou un radical thiol, à condition qu'une au moins des positions ortho ou para du cycle phénolique soit substituée par un

15 hydrogène.

- avec un aldéhyde de formule (III)

20



25 dans laquelle R est un groupement dialcoxyméthyle, un groupement dioxolan-1,3 yl -2 éventuellement substitué sur les sommets 4 et/ou 5 par un ou plusieurs groupements alkyles ou un groupement dioxan-1,3 yl-2 éventuellement substitué sur les sommets 4 et/ou 5 et/ou 6 par un ou plusieurs groupements alkyle pour obtenir le composé attendu.

30 Dans des conditions préférentielles de mise en œuvre de l'invention, les composés phénoliques dérivés de dialcoxyéthanals sont préparés comme suit : dans un ballon on introduit pour 1 mole de phénol de formule (II), 0,1 à 10 moles d'aldéhyde de formule (III) et 0,1 à 2 moles de base. On fait réagir l'ensemble à une température donnée pendant un temps donné.

On obtient un brut réactionnel dont on isole le ou les produits attendus si on le désire.

Dans d'autres conditions préférentielles de l'invention, on fera réagir pour 1 mole de phénol de formule II, 0,1 à 5 moles d'aldéhyde de formule
5 III en présence de 0,1 à 1 mole de base.

Toujours dans d'autres conditions préférentielles de l'invention, la base nécessaire à la catalyse de la réaction pourra être une amine tertiaire telle que la tributylamine ou la triéthylamine ou un hydroxyde de métal alcalin tel que l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium, ou un carbonate de métal
10 alcalin tel que le carbonate de sodium ou le carbonate de potassium.

Dans encore d'autres conditions préférentielles de l'invention, l'aldéhyde de formule III pourra être le diméthoxyacétaldéhyde, le diéthoxyacétaldéhyde, le dibutoxyacétaldéhyde, le formyl-2 dioxolane-1,3 ou le diméthyl-5,5 formyl-2 dioxane-1,3.

15 Les composés phénoliques dérivés de dialcoxyéthanals de formule (I) ainsi que leurs sels avec les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les amines, objet de l'invention peuvent avantageusement être utilisés comme intermédiaires de synthèse en pharmacie ou en phytopharmacie. Ils peuvent également servir à la préparation de résines
20 phénoliques sans formaldéhyde, à la préparation de réticulants sans formaldéhyde de divers substrats tels que les substrats celluloseux, les substrats non tissés, le nylon, le polyester, le verre.

La présente invention a enfin pour objet l'utilisation des composés phénoliques dérivés de dialcoxyéthanals de formule générale (I) ainsi que leurs
25 sels avec les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les amines, soit en tant qu'intermédiaire de synthèse, soit en tant qu'intermédiaire pour la préparation de résines phénoliques sans formaldéhyde, soit en tant que réticulant sans formaldéhyde avec un substrat qui peut être un substrat cellulosique, un substrat non tissé, de nylon, de polyester ou de verre.

30 Les exemples qui suivent permettront de mieux comprendre l'invention.

La figure 1 représente la variation du module élastique en flexion

en fonction de la température.

EXEMPLE 1

Dans un ballon de 1 L, on introduit :

- 5 - 475,3 g (5 moles) de phénol à 99%
- 86,7 g (0,5 mole) de diméthoxyéthanal en solution aqueuse à 60%
- 93,4 g (0,5 mole) de tributylamine.

On chauffe le mélange réactionnel à 50°C et on suit l'évolution de la réaction par HPLC. Après 24 heures de réaction, on refroidit à température
10 ambiante.

On obtient 655 g d'une solution brute contenant le phénol en excès, la tributylamine et un mélange de 4-(1-Hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)-phénol 2 et de 2-(1-Hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)-phénol 3 avec un rendement par rapport au diméthoxyéthanal de 71 % pour le composé para 2 et de 27 %
15 pour le composé ortho 3, soit un rendement total de 98 %.

On peut effectuer une purification du mélange réactionnel en neutralisant ce dernier avec 990 g d'une solution aqueuse de soude à 20% (5 moles de soude). On obtient alors 2 phases qui sont séparées.

La phase supérieure organique (90 g) est constituée à plus de
20 98 % de tributylamine. La phase inférieure aqueuse (1547 g) est réacidifiée par 860g d'une solution aqueuse d'HCl à 20 % jusqu'à pH 5-6.

Le milieu décante alors de lui-même. On extrait alors cette phase aqueuse acidifiée par 2 fois 500 ml de méthyl tert-butyléther (MTBE). Les phases organiques obtenues sont alors réunies et concentrées sous vide pour
25 donner 445g d'un mélange de produit 2 et 3 attendus et de phénol. On élimine le phénol par distillation sous vide poussé (5mmHg à 50 °C). Le mélange résiduel contenant alors moins de 5% de phénol est alors recristallisé dans un mélange éther isopropylique /isopropanol.

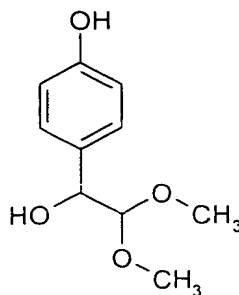
Le précipité alors obtenu est filtré, lavé avec de l'éther
30 isopropylique et séché pour donner 10,7 g (rendement 10,2 %) du composé para 2 attendu.

Un deuxième jet sur les eaux mères conduit dans les mêmes

conditions à 15,6 g (rendement 15,8 %) supplémentaires du composé para 2.

Les analyses RMN ^1H , RMN ^{13}C et de spectrographie de masse sont en accord avec le composé para 2 attendu.

5



10

2

Description du spectre proton de 2

3.12 ppm (s ; 3H ; O-CH₃)

3.30 ppm (s ; 3H ; OCH₃)

4.19 ppm (d ; J=6.6 Hz ; 1H ; CH-(OCH₃)₂)

15 4.33 ppm (dd ; J= 4.3 Hz & J= 6.3 Hz ; 1H ; CH-OH)

5.15 ppm (d ; J=4.7 Hz ; 1H ; CH-OH)

6.87 ppm (système AB ; JAB=8.6 Hz ; 4H ; 4H ϕ)

9.31 ppm (s ; 1H ; ϕ -OH)

20 Description du spectre carbone 13 de 2

53.9 ppm ; (1 CH₃ ; OCH₃)

54.9 ppm ; (1 CH₃ ; OCH₃)

72.6 ppm ; (1 CH ; CH-OH)

107.4 ppm ; (1 CH ; CH-(OCH₃)₂)

25 114.5 ppm ; (2 CH ; 2CH ϕ en ortho du Cq-OH)

128.5 ppm ; (2 CH ; 2CH ϕ en méta du Cq-OH)

132.2 ppm ; (1 Cq ; Cq ϕ -CH)

156.4 ppm ; (Cq ; Cq ϕ -OH)

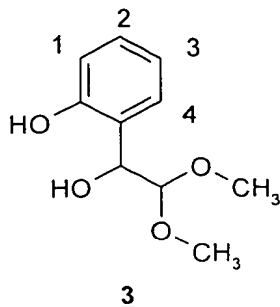
La température de fusion de ce composé para 2 est de 90, 4°C.

30

Les eaux mères restant (198 g) sont constituées d'un mélange enrichi en composé ortho 3. Ce mélange contient 29,2 % de composé para 2 et 14,5 % de composé ortho 3. L'analyse de ce mélange par RMN ^1H est

conforme avec la présence du composé ortho 3.

5



10 Description du spectre proton de 3

3.17 ppm (s ; 3H ; OCH₃)

3.30 ppm (s ; 3H ; OCH₃)

4.39 ppm (d ; J=5.9 Hz ; 1H ; CH-(OCH₃)₂)

4.86 ppm (dd ; J= 5.5 Hz & J=5.5 Hz ; 1H ; CH-OH)

15 5.16 ppm (d ; J=5.5 Hz ; 1H ; CH-OH)

6.76 ppm (massif ; 2H ; H₁ et H₃)

7.02 ppm (m ; J=7.0 Hz & J=2.0 Hz ; H₂)

7.25 ppm (dd ; J=2.0 Hz & J=8.2 Hz , H₄)

9.26 ppm (s ; 1H ; φ-OH)

20

Description du spectre carbone 13 de 3

54.2 ppm ; (1 CH₃ ; OCH₃)

54.3 ppm ; (1 CH₃ ; OCH₃)

67.4 ppm ; (1 CH ; CH-OH)

25 106.4 ppm ; (1 CH ; CH-(OCH₃)₂)

115.1 ppm ; (1 CH ; CHφ ; C₁)

118.7 ppm ; (1 C_q ; CHφ ; C₃)

127.8 ppm ; (1 CH et 1 C_q ; C_qφ-CH et CHφ en C₂)

128.4 ppm ; (1 CH ; CHφ en C₄)

30 154.6 ppm ; (C_q ; C_qφ-OH)

EXEMPLE 2

En partant de :

- 1 mole de phénol
 - 5 moles de diméthoxyéthanal aqueux à 60 %
 - 5 - 1 mole de soude diluée à 30% dans l'eau
- et en chauffant le milieu réactionnel 5 heures à 60°C, puis en le refroidissant à température ambiante, on obtient une solution brute contenant
- 58,5 % de 4-(1-Hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)-phénol 2, et 5% de 2-(1-Hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)-phénol 3, soit au total un rendement de
- 10 63,5 % par rapport au phénol introduit.

EXEMPLE 3

En partant de :

- 15 - 5 moles de phénol
 - 1 mole de diméthoxyéthanal aqueux à 60 %
 - 1 mole de soude à 100 % en pastilles
- et en chauffant le milieu réactionnel 2 heures au reflux, on obtient une solution brute contenant 35 % % de 4-(1-Hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)-
- 20 phénol 2 et 44 % de 2-(1-Hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)-phénol 3, soit au total un rendement de 79 % par rapport au diméthoxyéthanal introduit.

EXEMPLE 4

En partant de :

- 25 - 1 mole de phénol
 - 5 moles de diméthoxyéthanal aqueux à 60 %
 - 1 mole de soude à 100 % en pastilles
- et en chauffant le milieu réactionnel 3 heures au reflux, on obtient une solution brute contenant 54 % de 4-(1-Hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)-phénol 2 par
- 30 rapport au phénol introduit.

EXEMPLE 5

Dans un ballon de 500 ml on introduit :

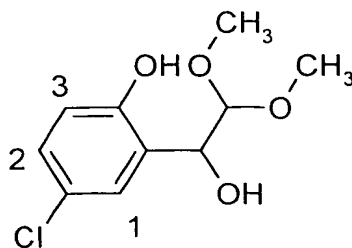
- 262,4 g (2 moles) de para chlorophénol
- 34,7 g (0,2 mole) de diméthoxyéthanal en solution aqueuse à 60%
- 5 - 37,4 g (0,2 mole) de tributylamine.

On porte le mélange réactionnel à 60°C et on laisse réagir pendant 14 heures à 60°C. On refroidit le mélange à température ambiante et on ajoute 404 g de soude aqueuse à 20 % puis 100 ml d'eau.

On extrait la phase aqueuse avec 200 ml de MTBE puis une
10 deuxième fois, avec 100 ml de MTBE. La phase aqueuse est alors neutralisée à pH 5 par une solution d'HCl à 20% puis elle est extraite avec 200 ml puis

100 ml de MTBE. On concentre alors sous pression réduite la phase organique obtenue et l'on obtient 318 g d'un brut réactionnel. De ce brut réactionnel, on distille sous pression réduite le chlorophénol en excès. On
15 obtient alors un nouveau brut réactionnel contenant 26 % du 4-Chloro-2-(1-hydroxy-2,2(diméthoxy-éthyl)-phénol 4 par rapport au diméthoxyéthanal engagé ainsi que du chlorophénol résiduel. Le composé 4 a pu être purifié par recristallisation dans le toluène (rendement de cristallisation : 61 %) et il donne un solide blanc ayant les caractéristiques suivantes :

20



25

4

- Point de fusion : de 58 °C

30 Description du spectre proton de 4

3.21 ppm (s ; 3H ; OCH₃)

3.30 ppm (s ; 3H ; OCH₃)

- 4.37 ppm (d ; J=5.1 Hz ; 1H ; CH-(OCH₃)₂)
 4.86 ppm (dd ; J= 5.5 Hz & J=5.1 Hz; 1H ; CH-OH)
 5.30 ppm (d ; J=5.1 Hz ; 1H ; CH-OH)
 6.77 ppm (d ; J=8.6 Hz ; 1H ; H₃)
 5 7.08 ppm (dd ; J=8.6 Hz & J=2.7 Hz ; 1H ; H₂)
 7.26 ppm (d ; J=2.7 Hz ; 1H ; H₁)
 9.62 ppm (s ; 1H ; ϕ -OH)

Description du spectre carbone 13 de 4

- 10 54.4 ppm ; (1 CH₃ ; OCH₃)
 54.5 ppm ; (1 CH₃ ; OCH₃)
 66.7 ppm ; (1 CH ; CH-OH)
 106.1 ppm ; (1 CH ; CH-(OCH₃)₂)
 116.6 ppm ; (1 CH ; CH ϕ en 3)
 15 122.3 ppm ; (1 C_q ; C_q ϕ -Cl)
 127.4 ppm ; (1 CH ; CH ϕ ; C₂)
 128.0 ppm ; (1 CH ; CH ϕ ; C₁)
 130.2 ppm ; (1 C_q ; C_q ϕ -CH)
 153.5 ppm ; (C_q ; C_q ϕ -OH)

20

EXEMPLE 6

Dans un ballon de 250 ml on introduit :

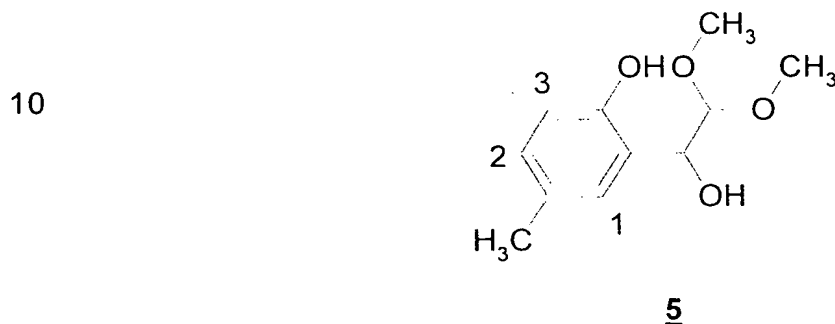
- 108 g (1 mole) de para crésol
- 34,7 g (0,2 mole) de diméthoxyéthanal en solution aqueuse à 60%
- 25 - 37,4 g (0,2 mole) de tributylamine

On porte le mélange réactionnel à 60°C et on laisse réagir pendant 25 heures à 60°C. On refroidit à température ambiante et on ajoute 198,5 g de soude aqueuse à 20 %. La phase organique surnageante contenant majoritairement la tributylamine est éliminée. On extrait alors la phase aqueuse

30 résultante par 2 fois 100 ml de MTBE. La phase aqueuse est ensuite neutralisée à pH 5 par une solution aqueuse d'HCl 20%, puis extraite avec 100 ml de MTBE.

Après concentration sous pression réduite de la phase organique, on obtient 117,5 g d'un brut réactionnel contenant le 2-(1-Hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)-4-méthyl-phénol 5 avec un rendement de 36 % par rapport au diméthoxyéthanal introduit et du para crésol en excès.

- 5 Après distillation du para crésol en excès sous pression réduite, on obtient le composé 5 attendu avec un rendement de 29 % par rapport au diméthoxyéthanal introduit.



15

Ses caractéristiques spectrales sont les suivantes :

Description du spectre proton de 5

- 2.19 ppm (s ; 3H ; ϕ -CH₃)
- 20 3.18 ppm (s ; 3H ; OCH₃)
- 3.32 ppm (s ; 3H ; OCH₃)
- 4.39 ppm (d ; J=5.5 Hz ; 1H ; CH-(OCH₃)₂)
- 4.33 ppm (d ; J= 5.9 Hz; 1H ; CH-OH)
- 5.12 ppm (s large ; 1H ; CH-OH)
- 25 6.66 ppm (d ; J=8.2 Hz ; 1H ; H₃)
- 6.85 ppm (dd ; J=7.8 Hz & J=1.6 Hz ; 1H ; H₂)
- 7.06 ppm (d ; J=1.6 Hz ; 1H ; H₁)
- 9.03 ppm (s ; 1H ; ϕ -OH)

30 Description du spectre carbone 13 de 5

- 20.3 ppm ; (1 CH₃ ; ϕ CH₃)
- 54.1 ppm ; (2 CH₃ ; OCH₃)

67.5 ppm ; (1 CH ; CH-OH)
 106.3 ppm ; (1 CH ; CH-(OCH₃)₂)
 114.9 ppm ; (1 CH ; CH ϕ en C3)
 126.8 ppm ; (1 Cq ; Cq ϕ)
 5 127.4 ppm ; (1 Cq ; Cq ϕ)
 128.1 ppm ; (1 CH ; CH ϕ ; C2)
 128.7 ppm ; (1 CH ; CH ϕ ; C1)
 152.3 ppm ; (Cq ; Cq ϕ -OH)

10 EXEMPLE 7

- Dans un ballon, on introduit :
- 150 g (1 mole) de para tertibutylphénol
- 34,7 g (0,2 mole) de diméthoxyéthanal en solution aqueuse à 60%
- 37,4 g (0,2 mole) de tributylamine.

15

On porte le mélange réactionnel à 60°C et on laisse réagir 28 heures à 60°C.

On obtient un brut réactionnel contenant 41 %, par rapport au diméthoxyéthanal introduit, de 4-tertibutyl-2-(1-Hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)-
 20 phénol 6. On refroidit ce brut réactionnel à température ambiante et on ajoute 1600 g d'eau puis 170 g de soude aqueuse à 20%. On extrait la phase aqueuse 3 fois avec 200 ml de MTBE, puis on la neutralise à pH 5 par une solution aqueuse d'HCl à 20%.

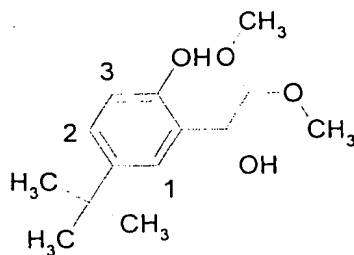
La phase aqueuse est alors extraite avec 500 ml de MTBE, la
 25 phase organique en résultant étant concentrée sous pression réduite. On obtient alors

91,7 g d'un brut réactionnel contenant du paratertibutylphénol en excès et le produit 6 attendu.

Après distillation du paratertibutylphénol en excès sous pression
 30 réduite, on obtient le produit attendu 6 avec un rendement de 34 % par rapport au diméthoxyéthanal introduit. Après recristallisation dans le cyclohexane, on obtient le produit 6 attendu avec un rendement de 28 % par rapport au

diméthoxyéthanal introduit.

5

6

10

Ses caractéristiques sont les suivantes :

- Point de fusion : 86 °C

Description du spectre proton de 6

- 1.23 ppm (s ; 9H ; ϕ -(CH₃)₃)
- 15 3.17 ppm (s ; 3H ; OCH₃)
- 3.30 ppm (s ; 3H ; OCH₃)
- 4.39 ppm (d ; J=5.9 Hz ; 1H ; CH-(OCH₃)₂)
- 4.83 ppm (dd ; J= 5.5 Hz & J=5.5 Hz ; 1H ; CH-OH)
- 5.15 ppm (d ; 1H ; J= 5.1 Hz ; CH-OH)
- 20 6.66 ppm (d ; J=8.6 Hz ; 1H ; H₃)
- 7.07 ppm (dd ; J=7.8 Hz & J=2.7 Hz ; 1H ; H₂)
- 7.28 ppm (d ; J=2.2 Hz ; 1H ; H₁)
- 9.04 ppm (s ; 1H ; ϕ -OH)

25 Description du spectre carbone 13 de 6

- 31.4 ppm ; (3 CH₃ ; ϕ -(CH₃)₃)
- 33.7 ppm ; (1 C_q ; C_q TBu)
- 54.2 ppm ; (2 CH₃ ; OCH₃)
- 67.8 ppm ; (1 CH ; CH-OH)
- 30 106.3 ppm ; (1 CH ; CH-(OCH₃)₂)
- 114.5 ppm ; (1 CH ; CH ϕ ; C₃)
- 124.3 ppm ; (1 CH ; CH ϕ ; C₂)

125.0 ppm ; (1 CH ; $\text{CH}\phi$; C1)

126.7 ppm ; (1 Cq ; $\text{Cq}\phi\text{-CH}$)

140.5 ppm ; (1 Cq ; $\text{Cq}\phi$)

152.2 ppm ; (Cq ; $\text{Cq}\phi\text{-OH}$)

5

EXEMPLE 8

Dans un ballon, on introduit :

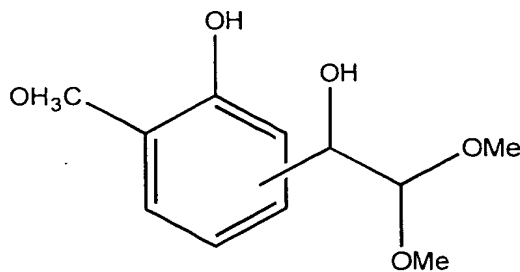
- 17,3 g (0,1 mole) de diméthoxyéthanal en solution aqueuse à 60%
- 125,4 g (1 mole) de guaiacol
- 10 - 18,7 g (0,1 mole) de tributylamine

On chauffe à 60°C et on laisse réagir sous agitation constante à cette température pendant 24 heures.

Après refroidissement, on obtient 161 g d'un brut réactionnel contenant en particulier le guaiacol en excès, la tributylamine et les produits de condensation présents sous la forme de 2 isomères vraisemblablement ortho et para du groupe hydroxyle du phénol dans les proportions 72/28.

65 g de ce brut sont concentrés sous pression réduite afin d'éliminer majoritairement l'eau puis le guaiacol en excès et la tributylamine, pour donner 7,6 g d'un résidu huileux brun enrichi en composés attendus qui peuvent être analysés ensuite par couplage CPG /spectrométrie de masse qui donne les spectres suivants :

25



7a,b

30 1^{er} isomère (majoritaire) 7a :

SM / IE : 228 (M+)

Principaux fragments : 210,196,167,165,153,151,137,133,125,109,93,81,75,65,53,47.

2^{ème} isomère (minoritaire) 7b :

SM / IE :228 (M+)

5 Principaux fragments : 210,196,167,165,153,151,137,133,125,109,93,81,75,65,53,47.

EXEMPLE 9

Dans un ballon, on introduit :

- 35,1 g (0,2 mole) de diméthoxyéthanal en solution aqueuse à 60%
- 10 - 153,7 g (1 mole) de parahydroxybenzoate de méthyle
- 37,4 g (0,2 mole) de tributylamine.

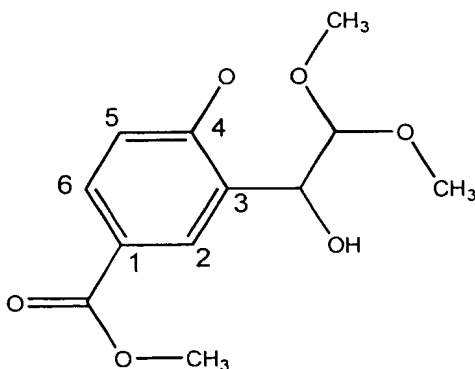
On laisse réagir sous agitation constante à 60°C pendant 23 heures puis 27 heures supplémentaires à 70-75°C.

15 On refroidit à température ambiante, le para hydroxybenzoate de méthyle en excès précipite.

Après filtration, on obtient 92 g d'un filtrat de couleur brune, enrichi en 3-(1-Hydroxy-2,2-diméthoxy-éthyl)-4-hydroxy-méthylbenzoate 8 dont les caractéristiques spectrales sont les suivantes :

20

25



8

30 Description du spectre proton

3.19 ppm (s ; 3H ; O-CH₃)

3.30 ppm (s ; 3H ; OCH₃)

- 3.78 ppm (s ; 3H ; COOCH₃)
- 4.37 ppm (d ; J=5.1 Hz; 1H; CH-(OCH₃)₂)
- 4.9 ppm (d; J=5.5 Hz; 1H; CH-OH)
- 6.84 ppm (d; J=8.6 Hz; 1H ; H₅)
- 5 7.69 ppm (dd ; J=8.4 Hz & J=2.2 Hz ; 1H;H₆)
- 7.94 ppm (d ; J=2 Hz ; 1H ; H₂)

Description du spectre carbone 13

- 51.6 ppm ; (1 CH₃ ; COOCH₃)
- 10 54.4 ppm ; (1 CH₃ ; OCH₃)
- 54.5 ppm ; (1 CH₃ ; OCH₃)
- 66.7 ppm ; (1 CH ; CH-OH)
- 106.4 ppm ; (1CH ; CH-(OCH₃)₂)
- 115.0 ppm ; 1CH ; CH ϕ ; C₅)
- 15 120.3 ppm ; (1 C_q ; C_q ϕ -COOMe ; C₁)
- 128.3 ppm ; (1 C_q ; C_q ϕ -Ch ; C₃)
- 129.6 ppm ; (1 CH ; CH ϕ ; C₂ ou C₆)
- 130.3 ppm ; (1CH ; CH ϕ ; C₆ ou C₂)
- 159.2 ppm ; (1 C_q ; C_q ϕ -OH ; C₄)
- 20 166.1 ppm ; (1 C_q ; COOMe)

EXEMPLE 10

- Les exemples ont pour but de montrer les propriétés thermoréticulantes des composés phénoliques dérivés de dialcoxyéthanals de
- 25 formule (I) ainsi que leurs sels avec les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les amines .

a) Préparation des échantillons

Echantillon 1

- 30 On solubilise 5 g du composé cristallisé décrit dans l'exemple 1 dans 5 g d'eau distillée. On imprègne ensuite du papier Whatman n°1 avec la solution obtenue (pH environ 5).

Le papier, une fois imprégné est égoutté, séché 12 heures à température ambiante puis à 40°C pendant une heure.

Echantillon 2

5 On solubilise 4,4 g du composé cristallisé décrit dans l'exemple 1 et 0,3 g de chlorure de magnésium hexahydraté dans 4,4 g d'eau distillée.

On imprègne ensuite du papier Whatman n°1 avec la solution obtenue. Le papier, une fois imprégné, est égoutté, séché 12 heures à température ambiante puis à 40°C pendant une heure.

10

Echantillon 3

On imprègne du papier Whatman n°1 avec la solution brute obtenue dans l'exemple 4.

15 Le papier une fois imprégné est égoutté, séché 12 heures à température ambiante puis à 40°C pendant une heure.

Echantillon 4

On solubilise 4,2 g de chlorure de magnésium hexahydraté dans 100 g de solution brute de l'exemple 4.

20 On imprègne ensuite du papier Whatman n°1 avec la solution obtenue. Le papier, une fois imprégné, est égoutté, séché 12 heures à température ambiante puis à 40°C pendant une heure.

b) Mesure en DTMA des échantillons préparés

25 Les différents échantillons de papier sont ensuite testés en ATMD dans les conditions suivantes :

- appareil : ATMD MKIII (Rheometrics) - sonde : mixte jusqu'à 500°C
- mode : "Mode double poutre (Dual bending Cantilever)
- Fréquence : 1 Hz
- 30 - Vitesse de chauffe, température : 4,0°C/mn, de 30°C à 240°C
- Dimensions de l'échantillon : 2 x 10 x 0,2 mm.

On visualise la réticulation par la variation du module E' (module

élastique) en fonction de la température : cf. courbes jointes.

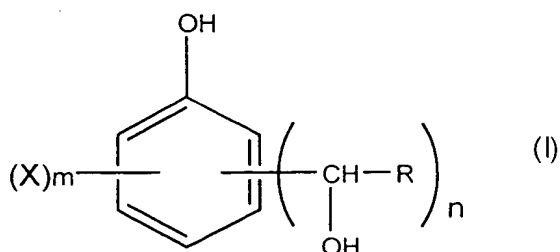
Dans tous les cas, on s'aperçoit qu'une réticulation a lieu par une augmentation et un changement de pente de $\log(E')$ à des températures supérieures à 110°C.

- 5 Pour les échantillons 1 et 2, respectivement sans ou avec catalyseur, la réticulation commence vers 135°C -140°C ; pour les échantillons 3 et 4, respectivement sans ou avec catalyseur, le début de réticulation s'opère vers 165°C et 175°C.

- 10 On notera que le papier Whatman n°1 seul ne subit aucune variation de module du même type dans les mêmes conditions.

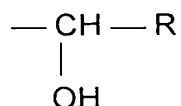
REVENDECATIONS

1. Nouveaux composés phénoliques dérivés de dialcoxyéthanals de formule (I)



dans laquelle

- R est un groupement dialcoxyméthyle de 3 à 17 atomes de carbone, un groupement dioxolan -1,3 yl-2 éventuellement substitué sur les sommets 4 et/ou 5 par un ou plusieurs groupements alkyles comportant de 1 à 8 atomes de carbone ou un groupement dioxan-1,3 yl-2 éventuellement substitué sur les sommets 4 et/ou 5 et/ou 6 par un ou plusieurs groupements alkyles comportant de 1 à 8 atomes de carbone.
- n a la valeur 1, 2 ou 3 et le ou les groupements

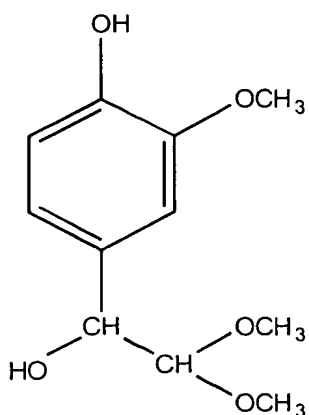


- se trouvent en position ortho et/ou en position para du groupement OH du cycle
- m représente de 0 à 4-n et X représente un groupement fonctionnel tel que hydroxyle ou halogène tel que chlore, fluor, brome, iode ou un groupement alkyle ou alcoxy comportant de 1 à 8 atomes de carbone ou aryle comportant de 5 à 12 atomes de carbone et éventuellement 1 ou 2 hétéroatomes comme azote ou oxygène ou carboxy ou $-\text{CO}-\text{Y}$ dans lequel Y représente un radical alkyle ou alcoxy renfermant de 1 à 8 atomes de carbone ou amido ou amino ou thiol, à condition qu'une au moins des positions ortho ou para du

cycle phénolique soit substituée par un hydrogène, à l'exception du composé 1

5

10

1

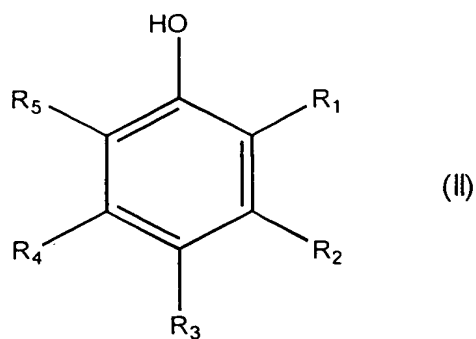
15

ainsi que leurs sels avec les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les amines.

2. Procédé de préparation de composés phénoliques de formule (I) ainsi que leurs sels avec les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les amines, caractérisé par le fait que l'on fait réagir

- un phénol de formule (II)

20



(II)

25

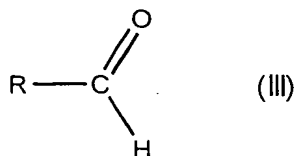
30

dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 peuvent être un radical hydroxyle, un halogène tel que le chlore, le fluor, le brome, l'iode ou un radical alkyle comportant de 1 à 8 atomes de carbone ou un radical aryle ou un radical alcoxy comportant de 1 à 8 atomes de carbone ou un radical ester comportant de 1 à 8 atomes de carbone ou un radical amide ou un radical

amine ou un radical thiol, à condition qu'une au moins des positions ortho ou para du cycle phénolique soit substituée par un hydrogène.

- avec un aldéhyde de formule (III)

5



10

dans laquelle R est un groupement dialcoxyméthyle, un groupement dioxolan-1,3 yl -2 éventuellement substitué sur les sommets 4 et/ou 5 par un ou plusieurs groupements alkyles ou un groupement dioxan-1,3 yl-2 éventuellement substitué sur les sommets 4 et/ou 5 et/ou 6 par un ou plusieurs groupements alkyle.

- en présence d'une base.

15

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'on fait réagir 1 mole de phénol de formule II avec 0,1 à 10 moles d'aldéhyde de formule III en présence de 0,1 à 2 moles de base.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'on fait réagir 1 mole de phénol de formule II avec 0,1 à 5 moles d'aldéhyde de formule III en présence de 0,1 à 1 mole de base.

20

5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que la base est constituée par des amines tertiaires.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que la base est constituée par la tributylamine ou la triéthylamine.

25

7. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que la base est un hydroxyde de métal alcalin.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que la base est constituée par l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium.

9. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que la base est un carbonate de métal alcalin.

30

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la base est le carbonate de sodium ou le carbonate de potassium.

11. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en

ce que le produit de formule III est le diméthoxyacétaldéhyde, le diéthoxyacétaldéhyde, le dibutoxyacétaldéhyde, le formyl-2 dioxolan-1,3 ou le diméthyl-5,5 formyl-2 dioxane-1,3.

12. Utilisation des composés phénoliques de formule (I) ainsi que
5 leurs sels avec les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les amines, selon l'une des revendications 1 à 11, en tant qu'intermédiaire de synthèse.

13. Utilisation des composés phénoliques de formule (I) ainsi que
leurs sels avec les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les amines
selon l'une des revendications 1 à 11, en tant qu'intermédiaire pour la
10 préparation des résines phénoliques sans formaldéhyde.

14. Utilisation des composés phénoliques de formule (I) ainsi que
leurs sels avec les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les amines
selon l'une des revendications 1 à 11 en tant que réticulant sans formaldéhyde.

15. Utilisation des composés phénoliques de formule (I) ainsi que
15 leurs sels avec les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les amines
selon l'une des revendications 1 à 11 en tant que réticulant avec un substrat
cellulosique, un substrat non-tissé, de nylon, de polyester, de verre.

Fig. 1

